

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. November 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/81450 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 63/78,  
63/80, 63/88, B05B 17/06, B01J 2/04, B29B 9/02, C08J  
3/12, B01J 2/30

(30) Angaben zur Priorität:  
100 19 508.3 19. April 2000 (19.04.2000) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01530

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): RIETER AUTOMATIK GMBH [DE/DE]; Ostring  
19, 63762 Grossostheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Februar 2001 (12.02.2001)

(72) Erfinder; und

(25) Einreichungssprache: Deutsch

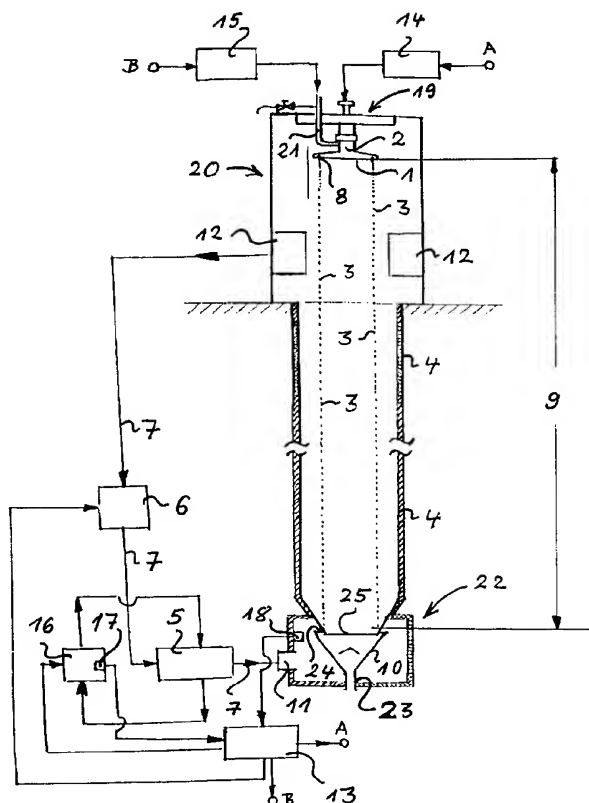
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MATTHAEI, An-  
dré [DE/DE]; Am Bächlein 2, 97318 Kitzingen (DE).  
LOCKER, Peter [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 9a, 63762  
Grossostheim (DE). ECKER, Andreas [DE/DE]; Bruck-  
enwiesen 14, 72622 Nürtingen-Hardt (DE). MÜLLER,  
Ralf [DE/DE]; Wasserweg 30, 60594 Frankfurt (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING GRANULATES FROM INTERMEDIATE PRODUCTS OF THERMO-  
PLASTIC POLYESTERS AND COPOLYESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON GRANULAT AUS VORPRODUKTEN  
THERMOPLASTISCHER POLYESTER UND COPOLYESTER



(57) Abstract: The invention relates to a method and device for turning intermediate products of thermoplastic polyesters or copolyesters, which are provided as a molten monomer, an oligomer, or a monomer-glycol mixture, into droplets by melting or for forming a molten intermediate product after a partial polycondensation and melting, whereby the droplet-shaped intermediate product is introduced into a gaseous medium, and the gaseous medium accelerates the crystallization process after the droplet-shaped intermediate product enters the gaseous medium. The crystallization process is accelerated by virtue of the fact that the gaseous medium keeps the drop-shaped intermediate product at a temperature above 100 °C and lower than the melting point thereof for a limited period of time until a crystallization of the droplets on the surface of the intermediate product is completed. To this end, the device comprises a precipitation column through which, opposite the direction of flow, the gaseous medium flows from the bottom to the top, whereas the droplets fall with a pre-crystallized surface in a vertical direction from the top to bottom into a collection funnel.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(74) **Anwalt: BARDEHLE, Heinz;** Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, 81679 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur schmelzflüssigen Vertropfung von Vorprodukten thermoplastischer Polyester oder Copolyester als schmelzflüssiges Monomer, Oligomer, Monomer-Glycol-Gemisch oder nach einer teilweisen Polykondensation und Erschmelzung zu einem schmelzflüssigen Vorprodukt, wobei das vertropfte Vorprodukt in ein gasförmiges Medium eingebracht wird und das gasförmige Medium nach dem Eintritt des vertropften Vorproduktes in das gasförmige Medium den Kristallisationsvorgang beschleunigt, indem es das vertropfte Vorprodukt auf einer Temperatur über 100 °C und unter seinem Schmelzpunkt für einen begrenzten Zeitraum hält, bis eine Kristallisation der Tropfen an der Oberfläche des Vorproduktes abgeschlossen ist. Dazu weist die Vorrichtung einen Fallturm auf, der von dem gasförmigen Medium im Gegenstrom von unten nach oben durchströmt wird, während die Tropfen in vertikaler Richtung von oben nach unten in einen Auffangtrichter mit vorkristallisierter Oberfläche fallen.

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON GRANULAT AUS VORPRODUKTEN  
THERMOPLASTISCHER POLYESTER UND COPOLYESTER.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vertropfung von Vorprodukten thermoplastischer Polyester oder Copolyester als schmelzflüssiges Monomer,  
10 Oligomer, Monomer-Glycol-Gemisch oder nach einer teilweisen Polykondensation und Erschmelzung zu einem schmelzflüssigen Vorprodukt, wobei das vertropfte Vorprodukt in ein gasförmiges Medium eingebracht wird, und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

15 Aus der Druckschrift US 4,436,782 ist ein Verfahren zur Granulierung und Weiterbehandlung eines Polyethylenterephthalats (PET genannt) zu Pellets bekannt, wobei ein bei Temperaturen zwischen 260 und 280 °C gebildetes flüssiges Oligomer mit einer Viskositätszahl (bzw. intrinsischen Viskosität) zwischen 0,08 und 0,15 durch Düsen derart gepreßt wird, daß Tropfen  
20 entstehen, die durch einen Kühlbereich Inertgasatmosphäre in ein Wasserbad fallen, um die Tropfen zu amorphen Pellets erstarren zu lassen. Aus dieser Druckschrift ist auch bekannt, daß anstelle eines Wasserbades eine Trommel oder ein Transportband die Tropfen auffangen kann, um sie zu amorphen Pellets kühlen und erstarren zu lassen.

25

Das Verfahren hat den Nachteil, daß in der vorgesehenen Flüssigkeit, nämlich Wasser, bzw. auf dem vorgesehenen Transportband ein Erstarren von schwach polykondensierten Polyester wie dem Polyethylenterephthalat, amorphe Pellets als Vorprodukte entstehen, die erst durch einen weiteren energetisch und  
30 wirtschaftlich aufwendigen Schritt in kristalline Vorprodukte umgesetzt werden müssen. Da diese Vorprodukte beim Umsetzen in kristalline

Vorprodukte und in höher polymere Substanzen eine klebrige Phase durchlaufen, kann die weitere Behandlung und Polykondensation der Pellets nur in aufwendig konstruierten Wirbelschichtöfen vorgenommen werden, um ein Verkleben der Pellets beim Durchkristallisieren und weiterem  
5 Polykondensieren zu verhindern.

Unterschiedliche Granuliertverfahren, um aus amorphen Polyesterpellets kristalline Pellets herzustellen, sind aus US-PS 5,540,868 bekannt. Dazu muß das amorphe Polyestervorprodukt auf Temperaturen über 70 °C erhitzt werden,  
10 um den Kristallisationsprozeß auszulösen. Doch hat amorphes Polyester bei Temperaturen über 70 °C den Nachteil, daß es eine klebrige Oberfläche aufweist. Um ein Verkleben oder Verklumpen des amorphen Polyesters bei Kristallisationstemperaturen über 70 °C zu verhindern, muß das Vorprodukt als Granulat vorliegen und kann dann in einem Wirbelbettreaktor durch  
15 entsprechende Heißgasströme in Bewegung gehalten werden, bis in einem mehrstündigen Prozeß zumindest die Oberfläche soweit auskristallisiert ist, daß ein Verkleben der Vorprodukte ausgeschlossen ist.

Während amorphes Polyester transparent ist, ist die kristalline Phase eines  
20 Vorproduktes eines Polyesters oder Copolyesters an der weißen Einfärbung deutlich zu erkennen. Üblicherweise wird zur Überwindung der Klebrigkeit von amorphem Polymer der Kristallisationsvorgang der Vorprodukte mit der weiteren verstärkten Polykondensation, die üblicherweise zwischen 200 und 230 °C in einem Wirbelbettreaktor durchgeführt wird, verbunden. Dazu wird  
25 der Reaktor derart gefahren, daß zunächst zur Überwindung der Klebrigkeit eine Kristallisation bei einer optimalen Kristallisationstemperatur bei ungefähr 150 °C für mehrere Stunden gefahren wird und danach die Pellets oder Granulate für weitere Stunden zu höheren Kettenlängen bei Temperaturen zwischen 200 und 230 °C kondensiert werden.

Aus der gleichen obigen Druckschrift (US 5,540,868) ist bekannt, daß die Kristallisation von Pellets auch durch einen Thermoschock ausgelöst werden, indem heiße Pellets auf eine kalte Oberfläche prasseln oder umgekehrt kalte amorphe Pellets auf eine heiße Oberfläche prasseln. Eine derartige Schockkristallisation hat den Nachteil, daß die Reproduktion äußerst schwierig ist, da die Temperaturen einer heißen Platte zwischen 300 und 800 °C in Abhängigkeit von der Verweildauer der Pellets auf der Platte variieren. Bei Verwendung von Rotationsplatten wird im Temperaturbereich zwischen 30 und 200 °C gearbeitet, was wiederum von der Verweildauer der Pellets auf den heißen Rotationsplatten abhängig ist. Neben den rein thermischen Problemen, die sich bei einem derartigen Verfahren zur Kristallisation der Pellets einstellen, sind auch erhebliche mechanische Probleme zu überwinden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Vertropfung von Vorprodukten thermoplastischer Polyester und Copolyester entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und des Anspruchs 14 anzugeben, welche die Nachteile im Stand der Technik überwindet, eine Verfahrensverkürzung herkömmlicher Granulierverfahren bewirkt und auf bisher bekannten Verfahrensschritten und Vorrichtungen aufbaut, um zumindest oberflächenkristallisierte vertropfte Vorprodukte in Form von Monomeren, Oligomeren, Monomer-Glycol-Gemischen oder von teilweise polykondensierten Materialien herzustellen.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen des Gegenstands der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Dazu wird erfindungsgemäß das Vorprodukt in ein gasförmiges Medium eingebracht, wobei das gasförmige Medium nach dem Eintritt des vertropften Vorprodukts in das gasförmige Medium den Kristallisationsvorgang des Vorproduktes beschleunigt und den Kristallisationszustand des Vorproduktes

beschleunigt herbeiführt, indem es das vertropfte Vorprodukt auf einer Temperatur über 100 °C und unter seinem Schmelzpunkt für einen begrenzten Zeitraum hält, bis eine Kristallisation des Tropfens in der Oberfläche des Vorprodukts abgeschlossen ist.

5

Diese Lösung hat den Vorteil, daß durch Einsetzen dieses gasförmigen Mediums das tropfenförmige Vorprodukt auf einer Temperatur über 100 °C und unter seinem Schmelzpunkt gehalten wird, und zwar für eine begrenzte Zeit, so daß sich Kristallisationskeime in Form von Defekten aufgrund der hohen Oberflächentemperatur von über 100 °C bilden, die mit zunehmender Abgabe der Schmelzwärme des Tropfens von oberflächennahen Keimen eine Kristallisation der Oberfläche in dem begrenzten Zeitraum bewirken, so daß das tropfenförmige Vorprodukt als Kugeln mit vorkristallisierter und damit nichtklebender Oberfläche nach dem Durchlaufen einer Fallstrecke aufgefangen werden können, ohne zu verkleben, und somit für eine unmittelbare Weiterbehandlung zu hochpolymerem Polykondensat eingesetzt werden können. Dadurch wird vorteilhaft die lange herkömmliche Vorbereitungsphase in einem Wirbelbettreaktor vermieden, in dem, wie oben erwähnt, zunächst der amorphe Zustand der Pellets über eine klebrige Phase in den Pellets innerhalb mehrerer Stunden zu überwinden ist.

20

In einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens ist das gasförmige Medium Luft. Die Luft kann für einige Arten der Monomere, der Oligomere oder der teilweise polykondensierten Vorprodukte durch ihren Sauerstoffanteil zur Bildung von Kristallkeimen beitragen, jedoch muß für viele der Polykondensate und deren Monomere beim Vertropfen eine sauerstoffarme Atmosphäre zur Verfügung gestellt werden, da insbesondere bei niedrigviskosem PET eine oxidative Schädigung während des Kristallisationsvorgangs auftreten kann. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird deshalb für eine sauerstoffarme Atmosphäre gesorgt, so daß derartige Schädigungen nicht auftreten.

30

In einer weiteren bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird als gasförmiges Medium ein Inertgas eingesetzt. Ein Inertgas wird dann erforderlich, wenn Vorprodukte von Polyestern oder Copolyestern vertropft werden, die besonders empfindlich auf verschiedene Gasatmosphären reagieren, so daß hier die Kristallisationskeime lediglich durch die Beibehaltung einer hohen Temperatur, nämlich über 100 °C erzeugt werden, indem daß als Kristallisationskeime an der Oberfläche der Tropfen eine ausreichende Dichte von Leerstellen und thermisch bedingten Defekten erzeugt wird.

Als weiteres gasförmiges Medium kann in vorteilhafter Weise Stickstoff eingesetzt werden, der Stickstoff bei vielen der zu vertropfenden Vorprodukte keine chemischen Reaktionen zeigt und somit eine quasi inerte Umgebung liefert und somit lediglich die hohe Temperatur des gasförmigen Mediums Stickstoff für die Bildung von Kristallisationskeimen sorgt.

Das gasförmige Medium wird vorzugsweise im Gegenstrom zu einer Fallstrecke des vertropften Vorproduktes geführt und erwärmt sich beim Aufsteigen des Gases entlang der Fallstrecke, so daß dafür gesorgt wird, daß das vertropfte Vorprodukt für einen begrenzten Zeitraum, nämlich während es die Fallstrecke entgegen dem gasförmigen Medium, durchläuft eine Temperatur über 100 °C beibehält. Da der Schmelztropfen selbst über 200 °C heiß ist, erwärmt er das entgegenströmende Gas und heizt dieses auf, so daß bei einer Kreisprozeßführung des Gases das aufgeheizte Gas der Fallstrecke wieder zugeführt werden kann und eventuell dem aufgeheizten Gas Energie entzogen werden muß, um den begrenzten Zeitraum für eine Temperatur über 100 °C für das vertropfte Vorprodukt nicht unnötig zu vergrößern, während zu Beginn des Vertropfungsvorgangs das gasförmige Medium aufzuheizen ist, um es temperiert zur Verfügung zu stellen.

Zum Erzeugen des Gegenstromes wird das gasförmige Medium in die Fallstrecke des vertropften Vorproduktes vorzugsweise am untersten Niveau der Fallstrecke eingeführt und vorher temperiert. Die Temperierung erfolgt dabei vorzugsweise mittels Wärmetauscher, der das gasförmige Medium je nach Bedarf kühlt oder aufheizt, so daß es mit einer gleichbleibenden Temperatur als Gegenstrom in die Fallstrecke des vertropften Vorproduktes eingeführt werden kann.

Die Einführtemperatur ist dabei auf größer gleich 30 °C und kleiner gleich 120 °C geregelt, vorzugsweise werden Temperaturen größer gleich 40 °C und kleiner gleich 100 °C eingehalten. Diese teilweise niedrigen Einlauftemperaturen sorgen dafür, daß für einen begrenzten Zeitraum die vertropften Vorprodukte auf einer Temperatur über 100 °C während des Durchlaufens der Fallstrecke gehalten werden.

Die Vorprodukte werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung schmelzflüssig durch Schwingungsanregung vertropft. Dabei liegen die Schwingungsanregungen bei einer Frequenz zwischen 30 und 1.000 Hz, vorzugsweise zwischen 50 und 400 Hz. Dabei kann ein Durchsatz von 5.000 bis 30.000 kg/h erreicht werden. Dieser Durchsatz kann durch eine flächige Verteilung von Düsen auf einer Düsenkopfplatte noch wesentlich erhöht werden. Dazu wird dem Düsenkopf in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens das Vorprodukt mit einer intrinsischen Viskosität im Bereich zwischen 0,05 bis 0,3 dl/g zugeführt. Bei vorgegebenem Düsendurchmesser nimmt der Tropfendurchmesser mit zunehmender Viskosität zu und mit zunehmender Frequenz ab. Insofern ist der Durchmesser der Tropfen bei einer schwingungsangeregten Vertropfung relativ genau über die Schmelzentemperatur (Einstellung der intrinsischen Viskosität) und die Schwingfrequenz einstellbar.



Der Schmelzpunkt eines PET-Monomers liegt bei 230 bis 240 °C und ist damit niedriger als bei dem endgültigen PET-Polymer. Der Erstarrungspunkt des vertropften Vorproduktes kann mit ungefähr 200 °C angenommen werden, so daß nach dem Auftritt des Tropfens aus der Düse und einer kurzen Fallstrecke bis zum Erreichen des Erstarrungspunktes von etwa 200 °C zunächst keine Kristallisation eintritt und in der weiteren Abkühlphase des Tropfens zunächst an der Oberfläche Kristallkeime gebildet werden, solange die Tropfen über 100 °C gehalten werden, wobei die Kristallkeime im wesentlichen aus Defekten und Leerstellen entstehen. Von den Kristallkeimen geht dann eine Kristallisation der Tropfenoberfläche aus, die schließlich dafür sorgt, daß der Tropfen am Ende der Fallstrecke keine klebrigen Eigenschaften mehr besitzt, wie das bei amorphen Pellets über 70 °C der Fall sein würde. Für diese Kristallisationsphase bei einem gasförmigen Gegenstrom, in der der Tropfen des Vorproduktes über 100 °C gehalten wird, hat sich eine Fallhöhe von 8 bis 15 m, je nach Durchmesser des Tropfens, bewährt. Somit ist ein wesentlicher Parameter des Verfahrens die Reproduzierbarkeit und die Gleichmäßigkeit der Tropfendurchmesser.

In einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird das Vorprodukt zu Tropfen vertropft, deren Durchmesser zu mehr als 80 Gew.-% im Bereich des doppelten Düsendurchmessers liegt, und ein Durchmesser unterhalb des Düsendurchmessers zu weniger als 3 Gew.-% und ein Durchmesser größer als dem Dreifachen des Düsendurchmessers zu weniger als 10 Gew.-% des vertropften Vorproduktes auftritt. Mit dieser hohen Gleichförmigkeit der Vertropfung der schwingungsangeregten Schmelze eines Vorproduktes eines Polyesters oder Copolyesters sind die Vorteile einer gleichmäßigen Kristallisation, einer gleichförmigen Abkühlung und einer erreichbaren geringen Adhäsionsneigung der Tropfen verbunden.

Diese enge Kugelgrößenteilung liefert auch einen geringen Staubanteil, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei weniger als 1 % liegt, womit der

Vorteil einer verminderten elektrostatischen Aufladung, einer geringeren Menge an Ausschuß und einer verminderten Explosionsgefahr verbunden ist. Schließlich wird bei der Weiterverarbeitung in der Festkörper-Polykondensation (SSP genannt) ein enges Korngrößenspektrum, wie es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, für eine gleichmäßigere Polykondensation sorgen. Eine Kugelgröße von ca. 0,5 bis 2 mm Durchmesser beschleunigt deutlich die Kondensation von Wasser und Glycol bei der Weiterbehandlung im Zuge der Festkörperpolykondensation. Dabei ist eine Kugelgröße von 1 bis 10 mg eine deutliche Verbesserung gegenüber den bisher eingesetzten Granulatgrößen, die wesentlich darüber liegen.

Schließlich ist es von besonderem Vorteil, wenn als Vorprodukt ein vorkristallisierter Monomertropfen eingesetzt werden kann, da bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung weniger unerwünschte Zwischen- oder Spaltprodukte entstehen, als bei den herkömmlichen Verarbeitungsverfahren.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Vertropfungsverfahrens weist folgende Merkmale auf:

einen Düsenkopf, der durch Schwingungsanregung der Schmelze tropfenförmige Pellets aus dem Vorprodukt bildet,

einen Fallturm, in dem das vertropfte Vorprodukt im Gegenstrom eines gasförmigen Mediums temperiert wird,

einen Wärmetauscher, der im Bodenbereich des Fallturms angeordnet ist und das gasförmige Medium aufheizt oder kühlt, um es auf gleichmäßig hohe Einströmtemperatur zu regeln,

ein Gebläse, welches das gasförmige Medium im Fallturm auf eine vorgegebene Strömungsgeschwindigkeit beschleunigt, und

eine Rückführleitung, die das gasförmige Medium nach Verlassen des Fallturms zum Wärmetauscher zurückführt.

5 Diese Anlage hat einerseits den Vorteil einer relativ gleichförmigen Vertropfung des schmelzflüssigen Vorprodukts durch Schwingungsanregung, andererseits den Vorteil des relativ einfachen Aufbaus, der lediglich eine ausreichende Fallstrecke in einem Fallturm zur Verfügung stellt, um eine begrenzte Verweilzeit des vertropften Vorprodukts in einer Temperatur über  
10 100 °C zu gewährleisten, wobei die Wärmeenergie, die von dem vertropften Vorprodukt an das entgegenströmende Gas abgegeben wird, genutzt wird, um energiesparend wiederverwendet zu werden. Durch die Länge der Fallstrecke und die Vorwärm- oder Temperiertemperatur des eingeführten gasförmigen Mediums kann die Verweilzeit über den kritischen 100 °C in der Fallstrecke  
15 des Fallturms eingestellt werden. Insgesamt bestimmen Schwingungsfrequenz der Vertropfungseinrichtung, Düsendurchmesser des Düsenkopfes, Viskosität und damit Temperatur des Vorproduktes im Düsenkopf und Temperierung des gasförmigen Mediums den Durchmesser und den Kristallisationsfortschritt des vertropften Vorprodukts. Der Grad der Kristallisation kann grob über die  
20 milchige Trübung der Tropfung bestimmt werden, so daß auch hier eine verlässliche Stichprobenüberprüfung der Funktionsweise der Vorrichtung und des Verfahrens durchführbar ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung zur Durchführung des  
25 Verfahrens weist der Düsenkopf Düsenöffnungen auf, die eine Vertropfung in vertikaler Richtung sichern. Durch die vertikale Vertropfung entsteht im Gegensatz zu einer Sprühdüse die Möglichkeit, die Fallstrecke der Tropfen völlig parallel ohne Wandberührung durch den Fallturm der Anlage zu führen und nach der vorgegebenen Fallstrecke, die einer Kristallisationszeit entspricht,  
30 das Granulat oder die kugelförmigen Tropfen klebefrei in einem Trichter aufzufangen und am Boden des Fallturms herauszuführen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mittels des Wärmetauschers die Temperatur des gasförmigen Mediums auf eine Einführtemperatur von größer gleich  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und kleiner gleich  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
5 vorzugsweise größer gleich  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und kleiner gleich  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  geregelt. Dazu durchfließt den Wärmetauscher ein Wärmetauscherfluid in einem getrennt geregelten und temperaturstabilisierten Kreislauf, so daß der Wärmetauscher das im Kreis geführte gasförmige Medium automatisch kühlt bei Überschreitung der Einführtemperatur und automatisch erwärmt oder erhitzt  
10 bei Unterschreiten der eingestellten Einführtemperatur bzw. der Temperatur des Wärmetauscherfluids.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Strömungsgeschwindigkeit von  $0,3$  bis  $1\text{ m/s}$  des gasförmigen Mediums in dem  
15 Fallturm über ein Gebläse eingestellt. Das Gebläse kann im Bodenbereich vor oder hinter dem Wärmetauscher angeordnet sein und als Druckgebläse den Gegenstrom des gasförmigen Mediums im Fallturm erzeugen oder es kann als Sauggebläse ausgebildet sein und nach der Austrittsöffnung für gasförmiges Medium der Anlage im Bereich des Vertropfungsraumes rund um den  
20 Düsenkopf positioniert sein.

Die Fallstrecke im Fallturm ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung  $10$  bis  $20\text{ m}$  lang, vorzugsweise  $12$  bis  $15\text{ m}$ , so daß eine begrenzte Zeitspanne einer optimalen Kristallisationszeit von  $2,5$  bis  $3,5\text{ s}$  eingehalten  
25 werden kann.

### **Beispiel 1**

Ein Monomer-Glycol-Gemisch eines Polyethylenterephthalats mit einer  
30 Viskositätszahl bzw. einer intrinsischen Viskosität von  $0,2$  wird mit einer Temperatur von ungefähr  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch einen Düsenkopf zum Vertropfen und

Schmelzen ausgetragen, der Düsendurchmesser beträgt dabei jeweils 0,75 mm, so daß die austretende Schmelze des Vorproduktes eines Polyesters durch Schwingungsanregung zu Tropfen mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm vertropft wird. Diese im wesentlichen kugelförmigen Tropfen durchlaufen eine  
5 Fallstrecke von ca. 15 m, bei der sie mittels eines sauerstoffarmen gasförmigen Mediums auf einer Temperatur über 100 °C gehalten werden. Während dieser begrenzten Fallzeit von ca. 3 s durch die begrenzte Fallstrecke bilden sich an der Oberfläche der Tropfen Kristallisationskeime und kristallisieren die Oberfläche derart, daß kein klebriger amorpher Zustand beim Durchlaufen von  
10 Temperaturen unter 100 °C auftritt. Auf der Fallstrecke des Fallturms von einer Höhe von etwa 15 m kühlt das auf der Oberfläche kristallisierte Granulat auf eine Weiterbearbeitungstemperatur von etwa 70 °C ab und wird in einem Trichter am Boden der Fallstrecke gesammelt. Eine DSC-Messung (bzw. Dynamic Scanning Calometry) ergibt einen Oberflächenkristallisationsgrad  
15 von 100 % für die entstandenen kugelförmigen Granulate, die im Mittel einen Durchmesser von 1,5 mm aufweisen, wobei über 80 % des getropften Vorproduktes im Bereich des doppelten Düsendurchmessers liegen und weniger als 3 Gew.-% unter dem Durchmesser des Düsendurchmessers fallen und weniger als 10 Gew.-% über dem Dreifachen des Düsendurchmessers  
20 liegen. Mit dieser engen Kugelgrößenverteilung von weniger als 3 % der Kugeln mit einem Durchmesser kleiner als die Düsenbohrung und weniger als 10 % der Kugeln mit einem Durchmesser größer als dem dreifachen Düsenbohrungsdurchmesser wird vorteilhaft eine gleichmäßige Materialqualität durch gleichmäßige Abkühlbedingungen und eine  
25 gleichmäßige Materialqualität durch gleichmäßige Kristallisationsbedingungen erreicht, woraus eine gleichmäßige und geringe Adhäsionsneigung der vertropften Kugeln resultiert. Weiterhin hat diese geringe und enge Kugelgrößenverteilung den Vorteil einer gleichmäßigen Materialqualität bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung. Bei der Polykondensation im festen  
30 Zustand, dem sogenannten SSP-Vorgang, herrschen gleichmäßige Bedingungen, und somit wird ein Material erreicht mit einem relativ

homogenen Molekulargewicht der Polykondensationsketten. Außerdem gewährleistet diese enge Kugelgrößenverteilung einen äußerst geringen Anteil an Fein- oder Staubmaterial, der unter 1 % liegt, so daß weniger Ausschuß entsteht und eine geringe elektrostatische Aufladung im Bereich des Fallturms auftritt, so daß der Bereich des Fallturms vor einer Staubexplosion geschützt ist.

### **Beispiel 2**

Bei einem Vertropfen eines Polyestervorproduktes mit einer intrinsischen Viskosität, die den Wert von 0,15 unterschreitet, kann die Fallzeit zum oberflächlichen Kristallisieren in dem Fallturm des Ausführungsbeispiels nicht ausreichen, so daß Tropfen aus einer Schmelze mit niedrigen Viskosität eventuell klebrig bleiben und damit den Auffangtrichter verstopfen. In diesem Fall werden im Vertropfungsbereich die Tropfen mit feinen Polyesterpartikeln in der Oberfläche bedeckt, um einerseits den Kristallisationsvorgang durch entsprechende Kristallisationskeime zu beschleunigen und andererseits das Material beim Auftreffen auf einen Auffangtrichter nach Durchlaufen des Fallturms vor einem Verkleben zu schützen. Mit diesem Ausführungsbeispiel ist es möglich, niederviskose Vorprodukte von Polyestern und Copolyestern selbst bei kürzeren Fallstrecken im vertropften Zustand vor einem Verkleben zu schützen. Die Zuführung mit feinen Polyesterpartikeln kann in einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung mit der Eintrittsöffnung für gasförmiges Medium im Gegenstrom vom Bodenbereich des Fallturms aus zugeführt werden und die Polyesterpartikel können, soweit sie nicht für die Beschichtung der Tropfen erforderlich sind, über die Austrittsöffnung für gasförmiges Medium aus der Anlage ausgetragen werden, so daß gewährleistet ist, daß sich kein explosives Staubgemisch im Fallturm anreichert.

30

Die Erfindung wird nun anhand der Figur 1 näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Vertropfung von Vorprodukten thermoplastischer Polyester oder Copolyester. Die Vorrichtung weist dazu einen Düsenkopf 1 auf, der durch  
5 Schwingungsanregung der Schmelze 2 durch einen Schwingungsgenerator 14 tropfenförmige Pellets 3 aus dem Vorprodukt bildet. Das Vorprodukt wird als Schmelze 2 eines Monomers, eines Oligomers, einen Monomer-Glycol-Gemisches oder eines teilweise polykondensierten Vorproduktes über die Schmelzeinrichtung 15 dem Düsenkopf 1 zugeführt. Die Vertropfungseinheit  
10 19, die im obersten Bereich der Anlage angebracht ist, der im folgenden Kopfbereich 20 genannt wird, ist mit diesen Hilfseinrichtungen in der Lage, eine niedrig-viskose Schmelze dem Düsenkopf 1 über die Schmelzleitung 21 zuzuführen und über die senkrecht nach unten gerichteten Düsenöffnungen 8 vertikal zu vertropfen.

15 Die Vorrichtung weist darüber hinaus einen Fallturm 4 auf, der unterhalb des Kopfbereiches angebracht ist und der eine Länge von 10 bis 20 m aufweist und somit eine Fallstrecke 9 für die kugelförmigen Tropfen zur Verfügung stellt, die sich im wesentlichen aus der Höhe des Fallturmes 4 und einer Falldistanz  
20 im Kopfbereich 20 in der Ausführungsform nach Figur 1 zusammensetzt. Im Fußbereich 22 des Fallturms 4 befindet sich ein Abfüllbereich 23, in dem durch einen Auffangtrichter die an der Oberfläche beim Durchlaufen der Fallstrecke 9 kristallisierten kugelförmigen Tropfen aufgefangen werden und im Abfüllbereich portioniert oder zur Weiterverarbeitung weitergeleitet werden  
25 können.

Im Fußbereich 22 des Fallturms 4 ist eine Eintrittsöffnung 11 für ein gasförmiges Medium angeordnet, das über eine Ringöffnung 24 zwischen  
30 Fallturmende 25 und Auffangtrichter 10 angeordnet ist und die vom Gebläse 6 über den Wärmetauscher 5 und die Rückführleitung 7 der Eintrittsöffnung zugeführt wird. Die Ringöffnung 24 am Fallturmende 25 sorgt für einen

gleichförmigen Gegenstrom des gasförmigen Mediums vom Fußbereich 22 des Fallturms 4 zu Austrittsöffnungen 12 für das gasförmige Medium im Kopfbereich 20 der Vorrichtung. Eine Rückführleitung 7 zu der Eintrittsöffnung 11 ist den Austrittsöffnungen 12 nachgeschaltet, so daß das  
5 gasförmige Medium im Kreis geführt werden kann.

Das gasförmige Medium ist in seiner Zusammensetzung dem Material des vertropften Vorproduktes angepaßt und kann je nach der Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff Luft, sauerstoffarme Luft, im wesentlichen Stickstoff  
10 oder ein Inertgas sein, das entgegen der Fallrichtung der Tropfen im Fallturm mit einer Geschwindigkeit zwischen 0,3 bis 1 m/s aufsteigt. In einem Ausführungsbeispiel ist die Strömungsgeschwindigkeit des gasförmigen Mediums 0,6 m/s. Das gasförmige Medium wird in dieser Anlage mit Hilfe des Wärmetauschers 5 je nach Bedarf auf eine konstante Temperatur vorgeheizt,  
15 die im Fußbereich 22 des Fallturms 4 mit einem Sensor 18 für die Einlauftemperatur des gasförmigen Mediums erfaßt wird. Der erfaßte Wert wird einem Steuergerät 13 zugeführt, das ein Fluid für den Wärmetauscher in einer Heiz- und Kühleinrichtung auf einer vorgegebenen Temperatur hält, die über einen Temperatursensor 17 für das Wärmetauscherfluid überwacht wird,  
20 so daß das Steuergerät 13 die Temperatur des Wärmetauscherfluids mit Hilfe der Heiz- und Kühleinrichtung 16 regeln kann. Das Steuergerät 13 kann weiterhin über den Anschlußpunkt A auf den Schwingungsgenerator 14 einwirken und die Schwingfrequenz, die im Bereich von 30 Hz bis 1 kHz einstellbar ist, verändern. Ferner kann das Steuergerät 13 über den  
25 Anschlußpunkt B auf die Schmelzeinrichtung 15 einwirken, indem einerseits die Viskosität der Schmelze durch die Schmelztemperatur der Schmelzeinrichtung 15 gesteuert wird und andererseits der Massenstrom über eine entsprechende Druckversorgung in der Schmelzeinrichtung 15 beeinflusst werden kann.



Mit der Steuerung des Druckes und der Temperatur der Schmelze kann gleichzeitig der Durchmesser der Tropfen verändert werden, der optimal zu etwa 80 Gew.-% dem doppelten Durchmesser der Düsenöffnungen 8 entspricht und nur zu 3 % unter dem Durchmesser der Düsenöffnung 8 liegt und weniger als 10 Gew.-% dem Dreifachen Durchmesser der Düsenöffnung 8 entspricht. Eine optimale Durchmessergröße hat sich für 1,5 mm sowohl für die Erzeugung von vorkristallisierten, d.h. an der Oberflächen kristallisierten Tropfen des Vorproduktes, als auch für die Weiterverarbeitung des Vorproduktes zu langkettigen Polyestern und Copolyestern als optimal erwiesen.

Das Steuergerät 13 ist in dieser Ausführungsform mikroprozessorgesteuert und ist geeignet, sowohl die Einlaßtemperatur des gasförmigen Mediums zu regeln, als auch den Durchsatz des gasförmigen Mediums sowie den Durchsatz des vertropften Vorproduktes eines Polyesters und/oder Copolyesters zu steuern. Dabei wird gewährleistet, daß auf der Fallstrecke 9 die aus dem Düsenkopf austretenden Schmelztropfen der auf einer Temperatur von 240 bis 290 °C aufgeheizten Schmelze auf eine Erstarrungstemperatur um 200 °C im Kopfbereich 20 der Vorrichtung abgekühlt werden und durch den temperierten gasförmigen Gegenstrom für eine Zeitspanne von 2,5 bis 3,5 s auf einer Temperatur über 100 °C gehalten werden, so daß sich an der Oberfläche der Tropfen beim Erstarren Keimkristalle bilden, die sich zu einer oberflächennahen Kristallisationsschicht verdichten, bis die Tropfen mit einer Temperatur unter 100 °C im Fußbereich 22 des Fallturms durch den Auffangtrichter 10 aufgefangen und abgeführt werden. Zur Verbesserung der Energiebilanz der Vorrichtung ist der Fallturm 4 sowie der Fußbereich des Fallturms 4 wärmeisolierend ausgeführt und das gasförmige Medium wird in einem Kreisprozeß zur teilweisen Rückgewinnung der Schmelzwärme geführt.

**Bezugszeichenliste**

5	1	Düsenkopf
	2	Schmelze
	3	Pellets
	4	Fallturm
	5	Wärmetauscher
10	6	Gebläse
	7	Rückführleitung
	8	Düsenöffnung
	9	Fallstrecke
	10	Auffangtrichter
15	11	Eintrittsöffnung für gasförmiges Medium
	12	Austrittsöffnung für gasförmiges Medium
	13	Steuergerät
	14	Schwingungsgenerator
	15	Schmelzeinrichtung
20	16	Heiz- und Kühleinrichtung
	17	Temperatursensor für Wärmetauscherfluid
	18	Temperatursensor für Einlauftemperatur des gasförmigen Mediums
	19	Vertropfungseinheit
25	20	Kopfbereich
	21	Schmelzleitung
	22	Fußbereich
	23	Abfüllbereich
	24	Ringöffnung
30	25	Fallturmende

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Vertropfung von Vorprodukten thermoplastischer Polyester oder Copolyester als schmelzflüssiges Monomer, Oligomer, Monomer-Glycol-Gemisch oder nach einer teilweisen Polykondensation und Erschmelzung zu einem schmelzflüssigen Vorprodukt, wobei das vertropfte Vorprodukt in ein gasförmiges Medium eingebracht wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß**
- das gasförmige Medium nach dem Eintritt des vertropften Vorprodukts in das gasförmige Medium den Kristallisationsvorgang des Vorproduktes beschleunigt und den Kristallisationszustand des Vorproduktes beschleunigt herbeiführt, indem das gasförmige Medium das vertropfte Vorprodukt auf einer Temperatur über 100 °C und unter seinem Schmelzpunkt für einen begrenzten Zeitraum hält, bis eine Kristallisation des Tropfens an der Oberfläche des Vorprodukts abgeschlossen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Medium Luft eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Medium eine sauerstoffarme Atmosphäre eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Medium ein Inertgas eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Medium im wesentlichen Stickstoff eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gasförmige Medium im Gegenstrom zu einer Fallstrecke des vertropften Vorproduktes geführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gasförmige Medium in die Fallstrecke des vertropften Vorproduktes temperiert am untersten Niveau der Fallstrecke eingeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperierung des gasförmigen Mediums mittels Wärmetauscher erfolgt und das gasförmige Medium in einem Kreisprozeß geführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorprodukt schmelzflüssig durch Schwingungsanregung vertropft wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorprodukt mit einer intrinsischen Viskosität im Bereich zwischen 0,05 bis 0,3 dl/g vertropft wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorprodukt zu Tropfen von einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm vertropft wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorprodukt zu Tropfen vertropft wird, deren Durchmesser zu mehr als 80 Gew.-% im Bereich des doppelten Düsendurchmessers liegt und ein Durchmesser unterhalb des

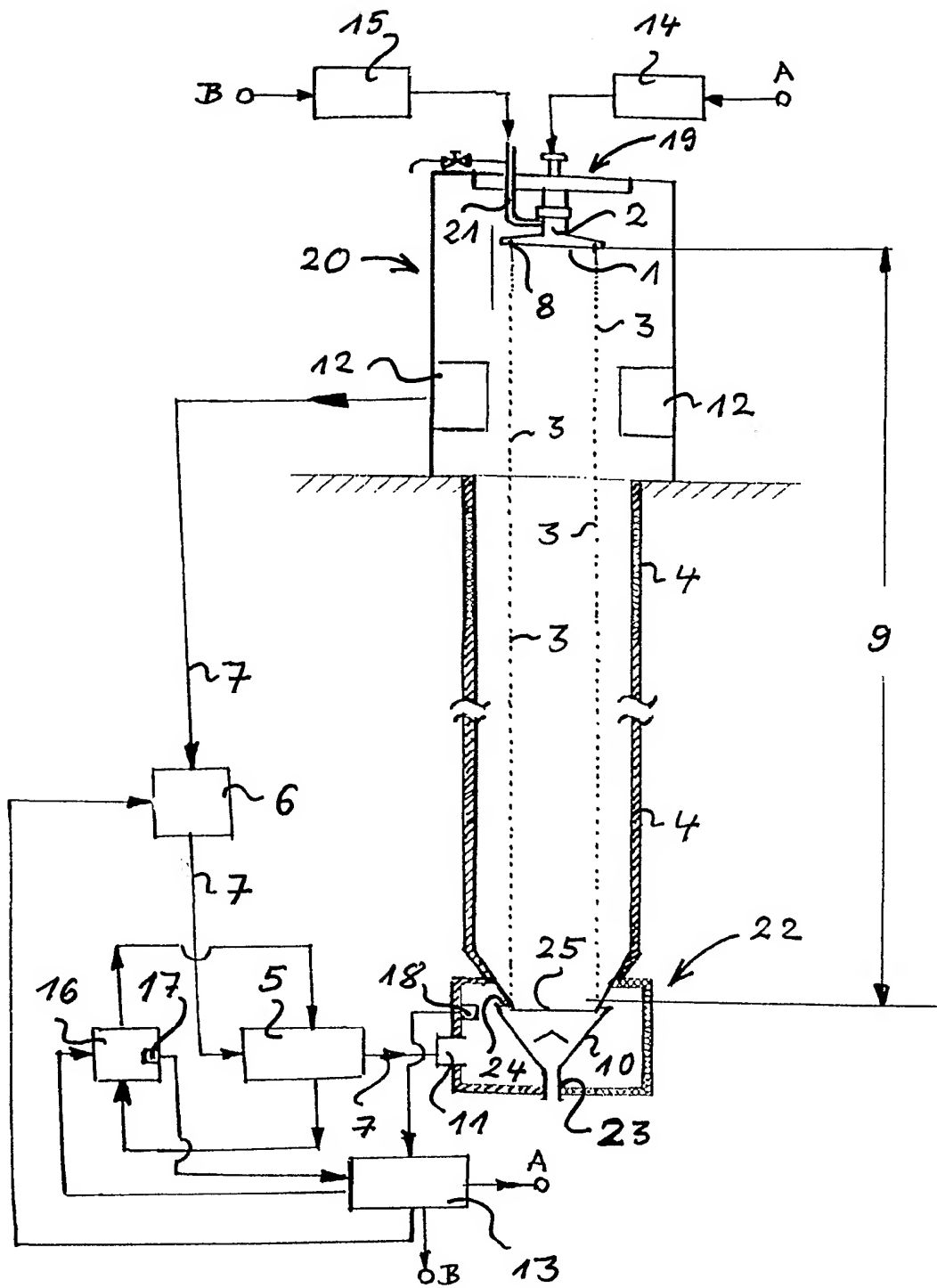
Düsendurchmessers zu weniger als 3 Gew.-% und ein Durchmesser größer als dem Dreifachen des Düsendurchmessers zu weniger als 10 Gew.-% des vertropften Vorproduktes auftritt.

- 5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** beim Vertropfen ein Staubpartikelanteil kleiner als 1 Gew.-% des vertropften Vorprodukts auftritt.
- 10 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein niedrigviskoses Vorprodukt mit einer intrinsischen Viskosität kleiner 0,15 in einer Umgebung mit feinen Polyesterpartikeln vertropft wird, so daß ein Beschichten der Tropfen an der Oberfläche mit Polyesterpartikeln erfolgt, die die Kristallisation fördert und ein Verkleben der erstarrten Tropfen verhindert.
- 15 15. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Vorrichtung aufweist:  
einen Düsenkopf (1), der durch Schwingungsanregung der Schmelze  
(2) tropfenförmige Pellets (3) aus dem Vorprodukt bildet,  
20 einen Fallturm (4), in dem das vertropfte Vorprodukt im Gegenstrom eines gasförmigen Medium temperierbar ist,  
einen Wärmetauscher (5), der im Bodenbereich des Fallturms (4) angeordnet ist und das gasförmige Medium aufheizt oder kühlt, um es auf gleichmäßig hohe Einströmtemperatur zu regeln,  
25 ein Gebläse (6), das das gasförmige Medium in dem Fallturm (4) auf eine gegebene Strömungsgeschwindigkeit beschleunigt, und  
eine Rückführleitung (7), die das gasförmige Medium nach Verlassen des Fallturms (4) dem Wärmetauscher (5) zuführt.
- 30 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Düsenkopf (1) Düsenöffnungen (8) aufweist, die vertikal ausgerichtet

sind und eine Vertropfung in vertikaler Richtung mittels Schwingungsanregung der Schmelze (2) sichern.

- 5 17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Wärmetauscher (5) die Temperatur des gasförmigen Mediums auf eine Einführtemperatur von größer gleich 30 °C und kleiner gleich 20 °C, vorzugsweise größer gleich 40 °C und kleiner gleich 100 °C regelt.
- 10 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gebläse (6) auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 bis 1 m/s des gasförmigen Mediums im Fallturm (4) einstellbar ist.
- 15 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Fallturm (4) eine Fallstrecke (9) von 10 bis 20 m, vorzugsweise 12 bis 15 m für das vertropfte Vorprodukt aufweist.

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/01530

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/78 C08G63/80 C08G63/88 B05B17/06 B01J2/04  
B29B9/02 C08J3/12 B01J2/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B05B B01J B29B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 165 420 A (RINEHART VERNE R) 21 August 1979 (1979-08-21) claims 1-4 column 3, line 10 - line 16 column 3, line 33 - line 34	1,3-8,10
Y	claims 1-4	2,9, 15-19
Y	--- WO 95 33433 A (RHONE POULENC RORER SA ;DELEUIL MICHEL (FR); LE THIESSE JEAN CLAUD) 14 December 1995 (1995-12-14) claim 1 examples --- -/--	2,9, 15-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2001

Date of mailing of the international search report

01/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter II Application No  
PCT/EP 01/01530

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 436 782 A (HO CHUNGFAH H) 13 March 1984 (1984-03-13) cited in the application claim 1 example 1 ----	1
A	US 5 540 868 A (STOUFFER JAN M ET AL) 30 July 1996 (1996-07-30) cited in the application claim 1 ----	1
A	EP 0 712 703 A (SINCO ENG SPA) 22 May 1996 (1996-05-22) claim 1 ----	1
A	DE 24 17 366 A (TEIJIN CHEMICALS LTD) 24 October 1974 (1974-10-24) claim 10 ----	1,14
P,X	DE 198 49 485 A (BROWN JOHN DEUTSCHE ENG GMBH) 4 May 2000 (2000-05-04) claims 1,2,5,6 column 3, line 6 - line 21 column 3, line 54 - line 55 column 4, line 29 - line 46 -----	1,3-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/01530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4165420 A	21-08-1979	NONE	
WO 9533433 A	14-12-1995	FR 2720631 A AT 169210 T AU 693561 B AU 2676495 A BR 9507879 A CA 2190395 A CN 1149824 A CZ 9603522 A DE 69503901 D DE 69503901 T DK 762865 T EP 0762865 A ES 2119450 T FI 964811 A GR 3027592 T HU 76712 A JP 10500899 T NO 965081 A NZ 287894 A PL 317428 A SK 153996 A US 6074580 A	08-12-1995 15-08-1998 02-07-1998 04-01-1996 12-08-1997 14-12-1995 14-05-1997 12-03-1997 10-09-1998 18-03-1999 16-11-1998 19-03-1997 01-10-1998 02-12-1996 30-11-1998 28-10-1997 27-01-1998 28-11-1996 28-07-1998 14-04-1997 09-07-1997 13-06-2000
US 4436782 A	13-03-1984	US 4340550 A BR 8107544 A CA 1169212 A DE 3170421 D EP 0052793 A JP 1644299 C JP 3009132 B JP 57117917 A MX 158616 A	20-07-1982 17-08-1982 19-06-1984 13-06-1985 02-06-1982 28-02-1992 07-02-1991 22-07-1982 20-02-1989
US 5540868 A	30-07-1996	AU 712942 B AU 4855096 A EP 0804499 A JP 10512610 T WO 9622320 A	18-11-1999 07-08-1996 05-11-1997 02-12-1998 25-07-1996
EP 0712703 A	22-05-1996	IT MI942355 A AU 688978 B AU 3666195 A CA 2162233 A CN 1133309 A JP 2971792 B JP 8225637 A KR 201668 B PL 311408 A US 5714571 A	20-02-1995 19-03-1998 30-05-1996 22-05-1996 16-10-1996 08-11-1999 03-09-1996 15-06-1999 27-05-1996 03-02-1998
DE 2417366 A	24-10-1974	JP 49128051 A BE 812766 A FR 2224504 A IT 1009784 B NL 7404322 A	07-12-1974 15-07-1974 31-10-1974 20-12-1976 11-10-1974

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/01530

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19849485 A	04-05-2000	AU 6088899 A WO 0024809 A	15-05-2000 04-05-2000
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ☒ ales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/01530

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/78 C08G63/80 C08G63/88 B05B17/06 B01J2/04  
B29B9/02 C08J3/12 B01J2/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B05B B01J B29B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 165 420 A (RINEHART VERNE R) 21. August 1979 (1979-08-21) Ansprüche 1-4 Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 16 Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 34	1,3-8,10
Y	Ansprüche 1-4	2,9, 15-19
Y	WO 95 33433 A (RHONE POULENC RORER SA ;DELEUIL MICHEL (FR); LE THIESSE JEAN CLAUD) 14. Dezember 1995 (1995-12-14) Anspruch 1 Beispiele	2,9, 15-19
	---	
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter  
ales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/01530

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 436 782 A (HO CHUNGFAN H) 13. März 1984 (1984-03-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Beispiel 1 ---	1
A	US 5 540 868 A (STOUFFER JAN M ET AL) 30. Juli 1996 (1996-07-30) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 712 703 A (SINCO ENG SPA) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Anspruch 1 ---	1
A	DE 24 17 366 A (TEIJIN CHEMICALS LTD) 24. Oktober 1974 (1974-10-24) Anspruch 10 ---	1,14
P,X	DE 198 49 485 A (BROWN JOHN DEUTSCHE ENG GMBH) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Ansprüche 1,2,5,6 Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 21 Spalte 3, Zeile 54 - Zeile 55 Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 46 -----	1,3-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern als Aktenzeichen  
PCT/EP 01/01530

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4165420 A	21-08-1979	KEINE	
WO 9533433 A	14-12-1995	FR 2720631 A	08-12-1995
		AT 169210 T	15-08-1998
		AU 693561 B	02-07-1998
		AU 2676495 A	04-01-1996
		BR 9507879 A	12-08-1997
		CA 2190395 A	14-12-1995
		CN 1149824 A	14-05-1997
		CZ 9603522 A	12-03-1997
		DE 69503901 D	10-09-1998
		DE 69503901 T	18-03-1999
		DK 762865 T	16-11-1998
		EP 0762865 A	19-03-1997
		ES 2119450 T	01-10-1998
		FI 964811 A	02-12-1996
		GR 3027592 T	30-11-1998
		HU 76712 A	28-10-1997
		JP 10500899 T	27-01-1998
		NO 965081 A	28-11-1996
		NZ 287894 A	28-07-1998
		PL 317428 A	14-04-1997
		SK 153996 A	09-07-1997
		US 6074580 A	13-06-2000
US 4436782 A	13-03-1984	US 4340550 A	20-07-1982
		BR 8107544 A	17-08-1982
		CA 1169212 A	19-06-1984
		DE 3170421 D	13-06-1985
		EP 0052793 A	02-06-1982
		JP 1644299 C	28-02-1992
		JP 3009132 B	07-02-1991
		JP 57117917 A	22-07-1982
		MX 158616 A	20-02-1989
US 5540868 A	30-07-1996	AU 712942 B	18-11-1999
		AU 4855096 A	07-08-1996
		EP 0804499 A	05-11-1997
		JP 10512610 T	02-12-1998
		WO 9622320 A	25-07-1996
EP 0712703 A	22-05-1996	IT MI942355 A	20-02-1995
		AU 688978 B	19-03-1998
		AU 3666195 A	30-05-1996
		CA 2162233 A	22-05-1996
		CN 1133309 A	16-10-1996
		JP 2971792 B	08-11-1999
		JP 8225637 A	03-09-1996
		KR 201668 B	15-06-1999
		PL 311408 A	27-05-1996
		US 5714571 A	03-02-1998
DE 2417366 A	24-10-1974	JP 49128051 A	07-12-1974
		BE 812766 A	15-07-1974
		FR 2224504 A	31-10-1974
		IT 1009784 B	20-12-1976
		NL 7404322 A	11-10-1974

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter les Aktenzeichen

PCT/EP 01/01530

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19849485 A	04-05-2000	AU 6088899 A	15-05-2000
		WO 0024809 A	04-05-2000
<hr/>			